第５講　理論化学・無機化学(5)

1

次の文章(a)，(b)を読んで，問１～問６に答えよ。ただし，問題文中のＬはリットルを表す。また，分子Ｘについての表記[X]はmol/Lを単位としたＸのモル濃度である。Ｘの生成あるいは分解の速度は[X]の変化速度として規定でき，mol/(L･s)を単位とする。ここでｓは秒を表す。窒素酸化物，酸素，アルゴンはすべて気体状態にあり，理想気体とみなせる。(a)および(b)それぞれにおいて，書かれている反応以外は起こらないものとする。

(a)　二酸化窒素とその２分子が結合した四酸化二窒素の間には，式(1)の平衡反応が成り立つ。

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 \qquad (1)$$

図１のように，円筒型の密閉真空容器があり，内部は気体が透過できない壁で部屋Ａおよび部屋Ｂに仕切られている。部屋Ａおよび部屋Ｂの容積はそれぞれ V_A〔L〕および V_B〔L〕であり，それらの和は一定で V〔L〕である。壁は左右になめらかに動き，任意の場所で固定することもできる。容器内の温度を常に一定に保ったまま，次の一連の**実験１**～**実験４**を行った。

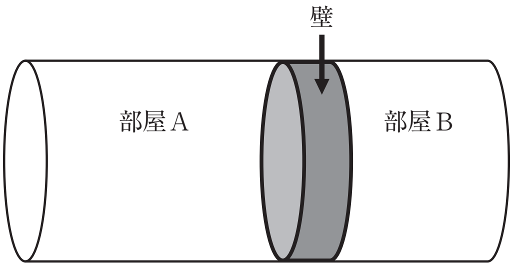

図１

実験１

壁を容器の中央で固定し，部屋Ａのみに NO_2 と N_2O_4 の混合気体を入れた。その後しばらくして平衡に到達し，部屋Ａの全圧は p〔Pa〕に，NO_2 と N_2O_4 のそれぞれの物質量は x〔mol〕および y〔mol〕になった。このとき，式(1)の反応の平衡定数 K は，x，y，V を用いて［　ア　］〔L/mol〕と表される。また，モル濃度の代りに平衡状態のそれぞれの気体の分圧を用いて平衡定数を表すことができ，これを圧平衡定数 K_P とよぶ。K_P は x，y，p を用いて［　イ　］〔1/Pa〕と表される。

実験２

続いて，**実験１**で最初に部屋Ａに入れたのと同じ組成を有する混合気体を，全物質量で［　ウ　］倍だけ部屋Ｂに入れた。そして，壁の固定を外したところ，容積の比が $V_A:V_B$ ＝5：2となって新しい化学平衡に到達した。

実験３

さらに，**実験２**の平衡状態にあった壁を少し右側に移動させてから再び固定したところ，部屋Aの混合気体の式(1)で表される平衡は{ **エ**：1. 右，2. 左 }側に移動した。

実験４

最後に，**実験３**の平衡状態において壁を固定したままで，アルゴンを部屋Aに加えて部屋Aの全圧を増加させ，放置した。このときアルゴンを加える前の状態と比べて，部屋Aの N_2O_4 の分圧は{ **オ**：1. 大きくなり，2. 変わらず，3. 小さくなり }，その物質量は{ **カ**：1. 増加した，2. 変わらなかった，3. 減少した }。

問１　[ア]，[イ] にあてはまる適切な式を記せ。

問２　[ウ] にあてはまる数値を答えよ。

問３　{ **エ** }～{ **カ** }について，{　　　}内の適切な語句を選び，その番号を解答欄に記入せよ。

(b)　二酸化窒素を生成する反応の一つに，式(2)に記す一酸化窒素の酸化反応がある。

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \qquad (2)$$

①化学反応の速度は温度上昇とともに増大するのが通常である。しかし，それとは逆に，気相における式(2)の反応では，ある温度範囲においては温度上昇とともに反応速度が低下する。この反応速度 v は NO_2 の生成速度であり，反応物の濃度を用いて，

$$v = k[NO]^2[O_2] \qquad (3)$$

のように表されることが実験的にわかっている。ここで，k は反応速度定数である。

以下では，上記の v の一見異常な温度依存性を説明する機構の一つについて考察する。それは，式(2)の反応が次の式(4)と式(5)に記した二段階の素反応によって進む機構である。

$$NO + NO \rightleftarrows N_2O_2 \qquad (4)$$

$$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \qquad (5)$$

式(4)の正・逆反応における N_2O_2 の生成速度 v_1 と分解速度 v_2，および式(5)における NO_2 の生成速度 v_3 は，それぞれ

$$v_1 = k_1[NO]^2,\ v_2 = k_2[N_2O_2],\ v_3 = k_3[N_2O_2][O_2] \qquad (6)$$

と表され，v_1 と v_2 は v_3 よりも充分に大きいものとする。すなわち，式(5)の反応によって N_2O_2 が消費されても，式(4)の平衡が速やかに達成されるものとする。このとき，式(4)の反応の平衡定数 K および式(2)の反応の速度定数 k を，k_1，k_2，k_3 を用いて表すと，

$K=$ **キ** ，$k=$ **ク** となる。これらの単位は，K については L/mol，k については $L^2/(mol^2 \cdot s)$ である。

次に温度依存性について考える。素反応の速度定数 k_1，k_2，k_3 は，下線部①に従うような通常の温度依存性を示すものと考えてよい。このとき，式(4)の正反応が **ケ** 反応であるとすれば，②圧力一定のもとで温度上昇とともに式(4)の平衡は左側に移動するので，③ある条件のもとで，全反応としての式(2)の反応速度 v が温度上昇とともに低下することを説明できる。

ここで，下線部③が成り立つ条件において，K と k_3 の温度依存性を比較するグラフとして適切なものを図２のⓐ～ⓔの中から選ぶ問題を考えてみよう。グラフの横軸は絶対温度 T の逆数を表し，縦軸は $\log_{10}(K/K_0)$ または $\log_{10}(k_3/k_0)$ を同一目盛りで表している。K_0，k_0 は，ある温度 T_0 における K と k_3 の値とする。まず，グラフ **コ** は下線部②に適さないので除外され，残りのグラフのうち，下線部③に適するものはグラフ **サ** である。

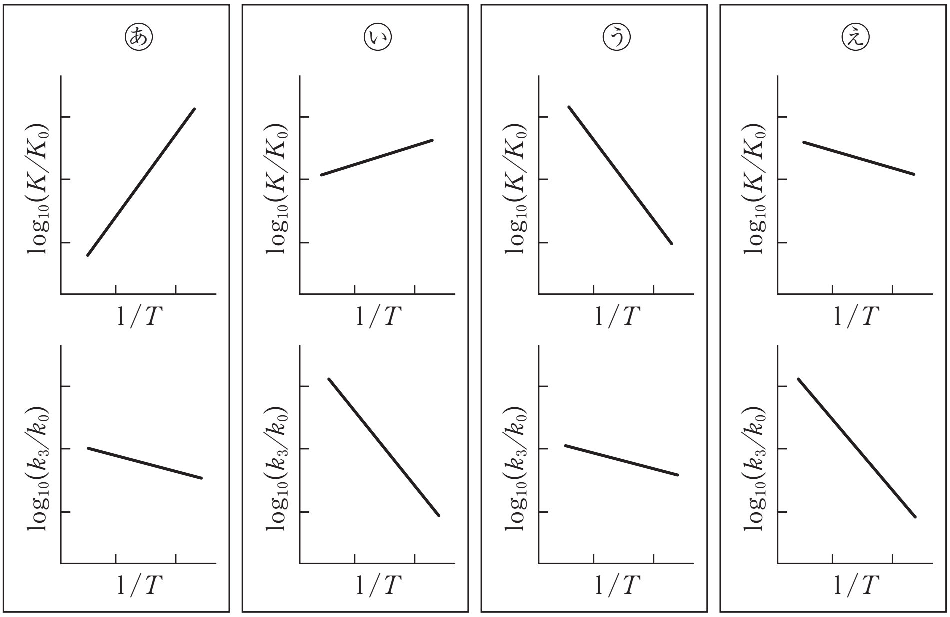

図２

問４ **キ** ，**ク** の空欄を埋めて式を完成させよ。

問５ **ケ** にあてはまる適切な語句を答えよ。

問６ **コ** ，**サ** にあてはまる適切なグラフを選び，その記号ⓐ～ⓔを解答欄に記せ。ただし，各欄とも答は一つとは限らない。

＜ Note ＞

第５講　解答

問１　**ア**　$\dfrac{Vy}{2x^2}$　　**イ**　$\dfrac{y(x+y)}{px^2}$

問２　**ウ**　0.40

問３　**エ**　2　　**オ**　2　　**カ**　2

問４　**キ**　$\dfrac{k_1}{k_2}$　　**ク**　$\dfrac{k_1k_3}{k_2}$

問５　**ケ**　発熱

問６　**コ**　㋒, ㋓　　**サ**　㋐